

509 380

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082954 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 73/00, C08F 299/00 //
C07C 231/02, 233/40, B82B 1/00, 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03669

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-91548 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
特願2002-94211 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人通信総合研究所 (COMMUNICATIONS RE-
SEARCH LABORATORY, INDEPENDENT ADMIN-
ISTRATIVE INSTITUTION) [JP/JP]; 〒184-0015 東京
都小金井市 貫井北町 4-2-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古海 誓一
(FURUMI, Seiichi) [JP/JP]; 〒184-0015 東京都 小金井

市 貫井北町 4-2-1 独立行政法人通信総合研究
所内 Tokyo (JP). 大友 明 (OTOMO, Akira) [JP/JP]; 〒
184-0015 東京都 小金井市 貫井北町 4-2-1 独立
行政法人通信総合研究所内 Tokyo (JP). 益子 信郎
(MASHIKO, Shinro) [JP/JP]; 〒184-0015 東京都 小金
井市 貫井北町 4-2-1 独立行政法人通信総合研究
所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI, Hiroshi et al.); 〒
104-0028 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 8 番 7 号 福岡
ビル 9 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, IN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF MOLECULAR DEVICES

(54) 発明の名称: 分子デバイスの製造方法

(57) Abstract: The invention aims at providing processes by which nanoparticles or nanowires can be efficiently produced, specifically, a process for production of molecular devices by using a molecular structure in which the atomic density of the periphery is higher than that of the core and which have bonding residues in the periphery, which process comprises the step of making the molecular structure crosslink at the bonding residues; and a process for production of molecular devices as set forth in claim 1, characterized in that the molecular structure is constituted of a skeleton part having a skeletal structure and a peripheral part which is provided in the periphery of the skeleton part, has an atomic density higher than that of the skeleton part, and bears bonding residues and that in the above crosslinking step, the molecular structure is crosslinked at the bonding residues in the peripheral part into a molecular structure having a shell structure.

(57) 要約: 本発明は、ナノパーティクルやナノワイヤを効率的に製造できる方法などを提供することを目的とする。具体的には、周囲部分の原子密度が内部の原子密度よりも高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体を用い、前記の結合性残基を架橋させる工程を含む、分子デバイスの製造方法や、前記の分子構造体は、骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く結合性残基を有する末端部分とで構成され、前記の結合性残基を架橋させる工程において、分子構造体の末端部にある結合性残基を架橋させることにより分子構造体が殻構造をとることを特徴とする請求項 1 に記載の分子デバイスの製造方法などを提供する。

WO 03/082954 A1

明細書

分子デバイスの製造方法

5 技術分野

本発明は、結合性残基を周囲に持つ分子構造体に光を照射し、光化学過程や光物理過程を利用して、分子周囲、もしくは分子構造体同士を選択的かつ効率的に連結させ、分子レベルで結合様式を制御した分子集合体の製造方法に関する。本手法を適用することで、各種三次元的高密度分子分子デバイスの作製が容易となる。

背景技術

現在のシリコン半導体素子は、超微細化と高密度集積化により、コンピュータの能力を著しく向上させた。シリコン半導体素子では、シリコンに微量の不純物を混ぜてn型やp型の半導体としているが、超微細加工が進むことによって、一つの素子に含まれる不純物原子の数が極端に減少するために原理的にはもはや半導体として動作することができない。その限界とされている素子寸法は数10 nmであり、現在のペースで超微細加工技術が進むと数十年後にはその限界に達すると予測される。

化学増幅型フォトリソグラフィを用いた光リソグラフィーによる微細加工技術においては、可視光から紫外光、深紫外光照射に移行していきっているが、70 nm程度の解像度が限界とされている。最近では、より照射波長の短いX線、集束イオンビーム、電子線リソグラフィーなどの適用が検討されているものの、これらの照射波長を用いるためには、新たなフォトリソ、電子線レジスト、光学系、マスクの開発や生産コストの低下などが望まれている。しかしながら、この技術・実用的な問題は現段階では改善されていない。したがって、トップダウン概念による技術は限界に達している。

ボトムアップ概念に基づく技術として、現在、走査プローブ顕微鏡を用いた手法が注目を集めている。一つは、走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて原子や

- 分子を任意の場所に配置、反応させることで、ナノメートルの構造を作製できる。この研究は、例えば、科学雑誌である、Y. Okawa and M. Aono, Nature, 409, 683 (2001). に記載されている。また、原子間力顕微鏡 (AFM) の微小の針先にチオール分子の溶液を基板に描画することで、
- 5 ナノメートルでパターン化した自己組織化膜の作製に成功している。この研究は、例えば、科学雑誌である、R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin, Science, 283, 661 (1999). に記述されている。どちらの技術も、ナノメートル領域の二次元構造体を作製するには秀逸な手法ではあるが、三次元構造体を構築することは困難で
- 10 あり、また、生産コストという観点から見ても実用的ではない。

以上のデバイス作製手法は、いわゆるトップダウン技術の概念に基づいており、より小さなサイズでの三次元的な分子デバイスの作製は困難である。

- 現在、世界的にナノメートル程度の寸法でも動作可能な新しい高密度分子分子
- 15 デバイスの開発が精力的に進められている。例えば、電子1個でスイッチのオン・オフを制御する単電子素子や、機能性有機分子を分子構造体として用いる分子デバイスなどが提案されている。これら新しい概念に基づいた分子デバイスを実用化するためには、まだ多くの課題を解決しなければならない。そのひとつの大きな問題として、個々の分子を如何に選択的に連結させることが挙げられる。
- 20 これは、ボトムアップ技術の大きな問題点であり、科学雑誌である日経サイエンス、2001年、12月号、37ページにおいても言及されている。しかしながら、これまでに個々の分子素子の結合を制御する有効な方法は見出されていない。

発明の開示

- 25 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、高密度分子分子デバイスを作製する際に必要とされる各々の分子構造体を光照射などにより連結できることを見いだした。上記課題の少なくともひとつ以上は、以下の発明により解決される。

(1) 本願の第一の発明は、「周囲部分の原子密度が内部の原子密度よりも高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体を用い、前記の結合性残基を架橋させる工程を含む、分子デバイスの製造方法。」である。例えば、デンドリマーなどは、内部（いわゆるコア部分など）よりも、周囲部分（枝部など）の原子密度が高い。この発明では、このように分子の中心付近よりも分子の外側部分に多くの原子が存在する分子構造体のうち、その周囲部分（外側部分）に結合性残基を有する分子構造体を用い、前記の結合性残基を架橋（結合を含む）させ、分子デバイスを製造する。分子構造体の結合性残基を架橋させることで、ナノパーティクルやナノワイヤを製造することができ、これらを用いることで、機能性分子構造体や機能性分子集合体を高密度に集合させた分子デバイスを製造することができる。

(2) 本願の別の発明は、「前記の分子構造体は、骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く結合性残基を有する末端部分とで構成され、前記の結合性残基を架橋させる工程において、分子構造体の末端部にある結合性残基を架橋させることにより分子構造体が殻構造をとることを特徴とする上記(1)に記載の分子デバイスの製造方法。」である。このように殻構造をとった分子構造体をナノパーティクルとも呼ぶ。ナノパーティクルは、殻の内部に空間を有し、さまざまな物質を包含できる。

(3) 本願の別の発明は、「前記の結合性残基が、光結合性残基である(1)、または(2)に記載の分子デバイスの製造方法。」結合性残基が、光結合性残基であることにより、光照射によって反応を制御することができる。

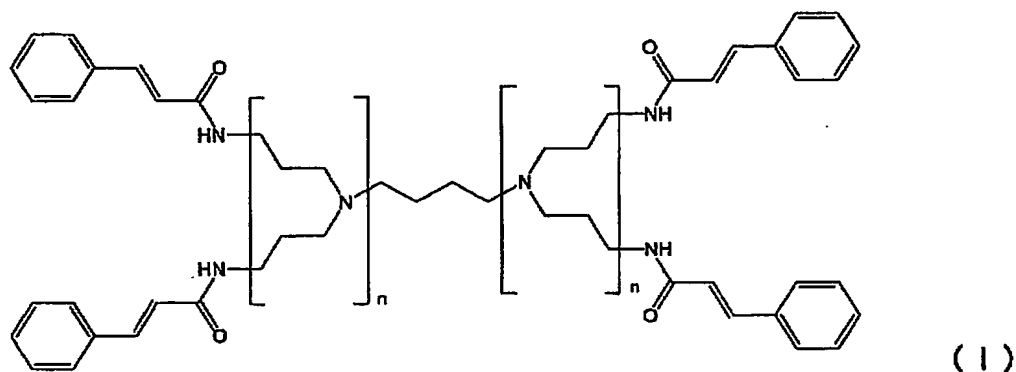
(4) 本願の別の発明は、「前記の結合性残基が二重結合、および三重結合のいずれかまたは両方を少なくともひとつ以上有する結合性残基である(1)、(2)または(3)に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(5) 本願の別の発明は、「前記の結合性残基が、桂皮酸基、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリレート基、アセチレン基、ジアセチレン基、ジフェニルアセチレン基、アントラセン基のいずれかである(1)、または(2)に記載の分子デバイスの製造方法」である。これらの基は、効果的に結合し、分子内結合、および分子間結

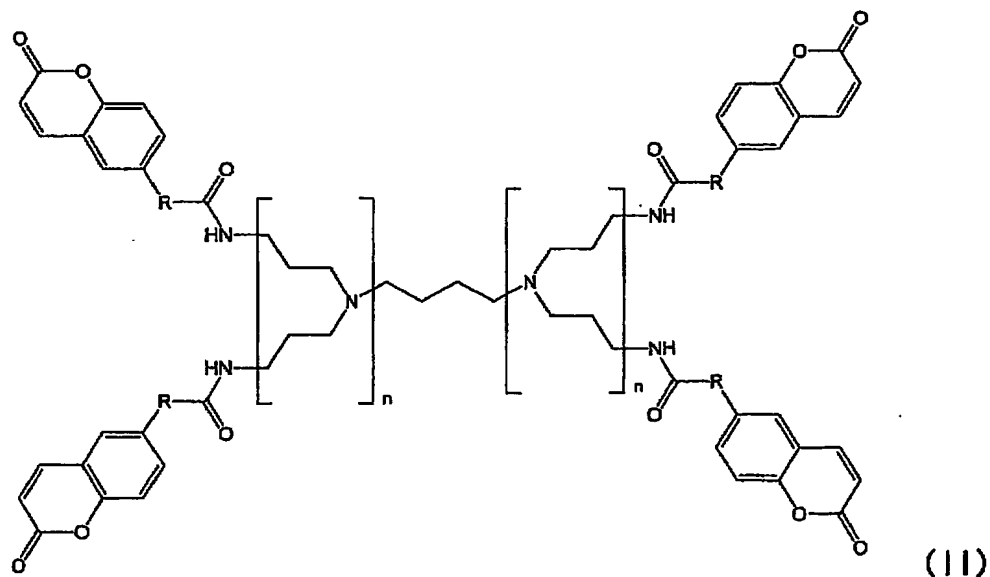
合などの架橋に有効である。

(6) 本願の別の発明は、「前記の分子構造体が、デンドリマーである (1) ~ (5) のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(7) 本願の別の発明は、「前記のデンドリマーが、下記式 (I) または下記式 (II) で表される (6) に記載の分子デバイスの製造方法。」である。



(式中、 n は10以下の数を表す。)



(式中、 n は10以下の数を表す。 R は、連結基を表す。)

10 なお、一般式 (I) 及び (II) 中、 n としては、1~10が挙げられ、2~

10が好ましく、3～8が更に好ましい。また、一般式(2)におけるR(連結基)としては、例えば、 C_1-C_{10} アルキレン基や、 C_2-C_{10} アルケニレン基が挙げられるが、デンドリマーに用いられる連結基であれば、特に限定されるものではない。

5 (8) 本願の別の発明は、「一般式(II)におけるRが、 C_1-C_{10} アルキレン基または C_2-C_{10} アルケニレン基である(7)に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(9) 本願の別の発明は、「一般式(I)、一般式(II)におけるnが、それぞれ2～10の数である(7)または(8)に記載の分子デバイスの製造方法。」

10 である。

(10) 本願の別の発明は、「内部よりも周囲部分の原子密度が高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体の結合性残基を架橋させ殻とした殻構造を有する分子構造体(ナノパーティクル)。」である。

15 (11) 本願の別の発明は、「内部よりも周囲部分の原子密度が高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体の結合性残基を架橋させて得られる複数の分子構造体が連結した分子集合体(ナノワイヤ)。」である。

(12) 本願の別の発明は、「(10)に記載の殻構造を有する分子構造体、または(11)に記載の分子集合体を含む分子デバイス。」である。

20 (13) 本願の別の発明は、複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、増感剤とを用い、前記増感剤にエネルギーを与えるエネルギー付与工程により、前記分子構造体の結合性残基を結合させ殻構造を有する分子構造体を得る工程を含む、分子デバイスの製造方法である。増感剤に与えられたエネルギーが、分子構造体に伝播する。分子構造体に伝播したエネルギーが結合性残基を結合させる
25 ことに使われる。ここで、結合性残基の数が複数とは2以上を意味し、分子構造体の構造によって結合性残基の数は変化するが、通常は4つ以上1000以下であり、8つ以上512以下が好ましく、16以上255以下がさらに好ましい(以下同様である)。このような工程で得られた分子構造体は、例えば、殻構造を持った機能性のナノパーティクルなどが挙げられ、機能性ナノパーティクルか

らなる分子デバイスは、様々なナノパーティクルの性質に応じた様々な機能を有することとなる。

(14) 本願の別の発明は、「複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、増感剤とを用い、前記増感剤にエネルギーを与えるエネルギー付与工程を含み、
5 前記のエネルギーを付与された増感剤から結合性残基へのエネルギー移動を行うエネルギー移動過程、および前記のエネルギーを付与された増感剤から結合性残基へ電子移動が行われる電子付与過程のいずれか又は両方の過程を含み、前記のエネルギー移動過程、または電子付与過程が、前記の結合性残基の化学結合反応の駆動となり、殻構造を有する分子構造体を得る工程を含む、分子デバイスの製造方法」である。このような工程で得られた分子構造体は、例えば、殻構造を持った機能性のナノパーティクルなどが挙げられ、機能性ナノパーティクルからなる分子デバイスは、様々なナノパーティクルの性質に応じた様々な機能を有することとなる。

(15) 本願の別の発明は、「複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、
15 増感剤と、結合性残基を複数個含む架橋剤とを用い、前記増感剤にエネルギーを与えるエネルギー付与工程により分子構造体の分子内にある結合性残基と前記架橋剤とを架橋させ、三次元的に複数の分子構造体が連結した分子集合体を得る工程を含む、分子デバイスの製造方法」である。このような工程を経て得られた分子集合体としては、例えば、ナノワイヤが挙げられる。ナノワイヤの一例としては、分子構造体が規則正しく配列したものが挙げられる。それぞれの分子構造体は、光メモリ効果など様々な機能を有する分子素子として機能する。そして、それら分子構造体が、直線状、格子状、放射状など1次元、2次元または3次元に次々と連結することで様々な機能を有する分子集合体（または分子デバイス）を製造することができる。分子構造体のなかの結合性残基位置を制御すること
20 とで分子構造体が連結する位置を制御することができ、分子構造体が連結しあい次々と拡大し分子集合体を形成する成長の方向を制御することにつながる。そして、分子集合体を構成する分子構造体同士の間隔も架橋剤の長さなどを制御することにより制御できる。なお、架橋剤中に存在する結合性残基の数としては、2以上であれば特に限定されないが、2以上10以下が好ましく、2以上4以下が

さらに好ましい（以下、同様である。）。また、媒体である架橋剤が液晶性を示せば、電場や磁場といった外場を印可することによりナノワイヤに方向性を付与することが可能である。

- （１６）本願の別の発明は、「複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、
5 増感剤と、結合性残基を複数個含む架橋剤とを用い、前記増感剤にエネルギーを
与えるエネルギー付与工程を含み、前記のエネルギーを付与された増感剤から前
記分子構造体の結合性残基および架橋剤の結合性残基のうちいずれかまたは両方
へのエネルギー移動、または電子移動を含む過程であるエネルギー移動過程、ま
たは電子移動過程のいずれかまたは両方の過程を含み、前記のエネルギー移動過
10 程、または電子付与過程により分子構造体の分子内にある結合性残基と前記架橋
剤とを架橋させ、三次元的に複数の分子構造体が前記の架橋剤を介して連結した
分子集合体を得る工程を含む、分子デバイスの製造方法。」である。このような
工程を経て得られた分子集合体としては、例えば、ナノワイヤが挙げられる。ナ
ノワイヤの一例としては、分子構造体が規則正しく配列したものが挙げられる。
- （１７）本願の別の発明は、「前記エネルギー付与工程で増感剤に与えられるエ
15 ネルギーは、電子、イオン、及び電磁波のいずれか、またはこれらの組み合わせ
によるエネルギーである上記（１３）～（１６）のいずれかに記載の分子デバイ
スの製造方法。」である。

- （１８）本願の別の発明は、「前記エネルギー付与工程で増感剤に与えられるエ
20 ネルギーは、紫外線、可視光線、赤外線による光エネルギーである上記（１３）
～（１６）のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法」である。

- （１９）本願の別の発明は、「前記のエネルギー付与工程で増感剤に与えられる
エネルギーが、紫外線、可視光線、赤外線による光エネルギーであり、エネルギ
ー移動過程によりエネルギーを付与された増感剤から結合性残基へエネルギーが
25 移動することを特徴とする上記（１３）～（１６）のいずれかに記載の分子デバ
イスの製造方法。」である。

（２０）本願の別の発明は、「前記のエネルギー付与工程で増感剤に与えられる
エネルギーが、紫外線、可視光線、赤外線による光エネルギーであり、前記のエ
ネルギー移動過程におけるエネルギー移動が三重項エネルギー移動過程である上

記（１９）に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

（２１）本願の別の発明は、「前記の結合性残基が、光結合性残基である上記（１３）～（２０）のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。」である。

（２２）本願の別の発明は、「前記の結合性残基が二重結合、および三重結合の
5 いずれかまたは両方を少なくともひとつ以上有する結合性残基である上記（１３）～（２０）のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。」である。

（２３）本願の別の発明は、「前記の結合性残基が、桂皮酸基、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、*p*-フェニレンジアクリレート基、アセチレン基、ジアセチレン基、ジフェニルアセチレン基、
10 アントラセン基のいずれかである上記（１３）～（２０）のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。」である。

（２４）本願の別の発明は、「周囲部分の原子密度が内部の原子密度よりも高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体と、前記の分子構造体内部に包接もしくは、共有結合、イオン結合、配位結合、金属結合や水素結合した光増感剤分子
15 とを用い、光照射により前記結合性残基を結合させ、殻構造を有する分子構造体を得る殻形成工程を含む、分子デバイスの製造方法。」である。

（２５）本願の別の発明は、「前記の分子構造体は、骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く、複数の結合性残基を有する末端部分とで構成され、前記の殻形成工程において、前記の光増
20 感剤分子に光を照射することにより分子構造体の末端部にある結合性残基を結合させることを特徴とする上記（２４）に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

（２６）本願の別の発明は、「前記の末端部分に存在する複数の結合性残基を結合させることにより、殻構造をとった分子構造体を得ることを特徴とする上記
25 （２４）に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

（２７）本願の別の発明は、「更に架橋剤分子を含み、前記の架橋工程において前記の結合性残基と架橋剤分子とを架橋させ、複数の分子構造体を三次元的に架橋性分子を介して連結することを特徴とする上記（２４）に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(28) 本願の別の発明は、「前記の結合性残基が、光結合性残基である上記(24)～(27)のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(29) 本願の別の発明は、「前記の結合性残基が二重結合、および三重結合のいずれかまたは両方を少なくともひとつ以上有する結合性残基である上記(12

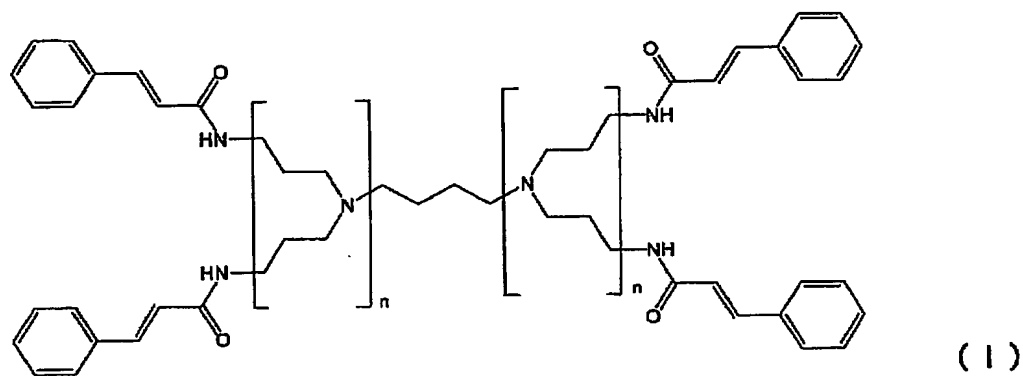
5 4)～(27)のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(30) 本願の別の発明は、「前記の結合性残基が、桂皮酸基、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリレート基、アセチレン基、ジアセチレン基、ジフェニルアセチレン基、アントラセン基のいずれかである上記(24)～(27)のいずれかに記載の分

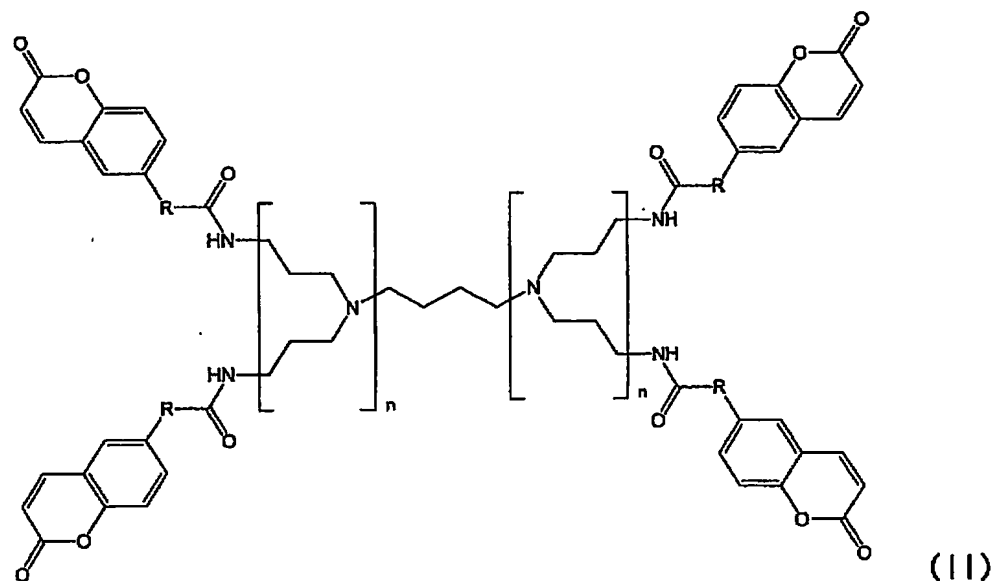
10 子デバイスの製造方法。」である。

(31) 本願の別の発明は、「前記の分子構造体が、 dendrimer である上記(13)～(30)のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(32) 本願の別の発明は、「前記の dendrimer が、下記式(I)または下記式(II)で表される上記(31)に記載の分子デバイスの製造方法。」である。



(式中、nは10以下の数を表す。)



(式中、 n は10以下の数を表す。 R は、連結基を表す。)

なお、一般式 (I) 及び (II) 中、 n としては、1～10が挙げられ、2～10が好ましく、3～8が更に好ましい。また、一般式 (II) における R (連結基) としては、例えば、 C_1-C_{10} アルキレン基や、 C_2-C_{10} アルケニレン基が挙げられるが、デンドリマーに用いられる連結基であれば、特に限定されるものではない。

(33) 本願の別の発明は、「一般式 (II) における R が、 C_1-C_{10} アルキレン基または C_2-C_{10} アルケニレン基である上記 (32) に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(34) 本願の別の発明は、「一般式 (I)、一般式 (II) における n が、それぞれ2～10の数である上記 (32) または上記 (33) に記載の分子デバイスの製造方法。」である。

(35) 本願の別の発明は、「骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く、複数の結合性残基を有する末端部分とで構成された分子構造体と、分子構造体に包接された光増感剤分子を用い、前記の光増感剤分子に光を照射し、スペクトル増感を利用して分子構造体の末端部にある結合性残基を結合させることにより得られる、殻構造を有する分子構造体。」である。

(36) 本願の別の発明は、「骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く、複数の結合性残基を有する末端部分とで構成された分子構造体と、分子構造体に包接された光増感剤分子と、架橋剤分子を用い、前記の光増感剤分子に光を照射することにより前記の結合性残基と架橋剤分子とを架橋させ、複数の分子構造体を連結することにより得られる分子集合体。」である。

(37) 本願の別の発明は、「上記(35)に記載の殻構造を有する分子構造体、または上記(36)に記載の分子集合体を含む分子デバイス。」である。

10 図面の簡単な説明

図1は、殻構造を持った分子構造体（ナノパーティクル）の概念図である。

図2は、本発明のナノパーティクルの概念図である。

図3は、分子集合体（ナノワイヤ）の概念図である。

図4は、本発明のナノワイヤの概念図である。

15 図5は、ロッド状デンドリマーによる光導電性ナノワイヤの概念図である。

図6は、単一電子トランジスタ（SET）の一例を表す概図である。

図7は、T字型オプトエレクトロニクス素子（TOED）の一例を表す概念図である。

図8は、デンドリマーの一例を表す。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の分子構造体、分子集合体、および分子デバイスの製造方法などについて詳述する。

25 本発明の分子デバイスの製造方法は、例えば、周囲部分の原子密度が内部の原子密度よりも高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体を用いる。本発明の一実施態様によれば、分子構造体の周囲に存在する結合性残基を分子構造体内で、あるいは分子構造体間で架橋させることによって分子構造体または分子集合体を製造する。

本発明の別の実施態様においては、分子構造体および増感剤を含む溶液または固体に前記増感剤が吸収する波長の光などのエネルギーを与える。溶液または固体中には、結着樹脂（バインダー）やその他の副資材が含まれていてもよい。本発明においては、増感剤に光エネルギーを吸収させ、増感剤が吸収したエネルギーをデンドリマーなどの分子構造体へ伝え、または、電子、イオンやラジカルが移動し、分子構造体に存在する結合性残基が結合反応や架橋反応を起こすことなどを利用して、殻構造を有する分子構造体や分子構造体が3次元的に連結した分子集合体などを製造する。

それぞれの分子構造体は、好ましくは、光メモリ効果など様々な機能を有する分子素子として機能する。そして、それら分子構造体が、直線状、格子状、放射状など1次元、2次元または3次元に次々と連結することで、様々な機能を有する分子集合体（または分子デバイス）を製造することができる。分子構造体のなかの結合性残基位置を制御することで分子構造体が連結する位置を制御することができ、分子構造体が連結しあい次々と拡大し分子集合体を形成する成長の方向を制御することにつながる。そして、分子集合体を構成する分子構造体同士の間隔も架橋剤の長さなどを制御することにより制御できる。

ここで、分子構造体とは、残基部位や中心部位など機能の異なる複数の部位が一分子内に存在する分子などを意味する。分子構造体としては、例えば、骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻（外側）に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く結合性残基を有する末端部分とで構成されるものが挙げられる。分子構造体としては、複数（2以上）の結合性残基を有するものが好ましい。結合性残基としては、光結合性残基が好ましい。分子構造体としては、デンドリマーが好ましく、デンドリマーとしては、上記一般式（I）または上記一般式（II）で表されるデンドリマーが好ましい。ここで、一般式（I）、（II）においてnとしては、1～10が挙げられ、2～10が好ましく、3～8が更に好ましい。また、一般式（II）におけるRとしては、 C_1-C_{10} アルキレン基や、 C_2-C_{10} アルケニレン基が挙げられるが、デンドリマーに用いられる連結基であれば、特に限定されるものではない。

分子構造体としては、増感剤を包接することができる分子や、増感剤と共有結

合、イオン結合、配位結合、金属結合や水素結合した分子が好ましく、特に光・電子機能性を有するデンドリマー（ハイパーブランチポリマー）が好ましいが、結合性残基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。デンドリマー分子は、それ自身ナノメートル空間を有し、その空間に異分子や異原子を包接可能という特徴がある。デンドリマーの包接現象に関する詳細は学術誌である、J. Jansen, E. Berg, E. Meijer, Science, 266, 1226 (1994); A. Cooper, J. Londono, G. Wignall, J. McClain, E. Samulski, J. Lin, A. Dobrynin, M. Rubinstein, A. Burke, J. Frechet, J. DeSimone, Nature, 389, 368 (1997) に記載されている。

分子構造体中の結合性残基（光架橋性残基）としては、（a）ビニル基、アクリレート基やメタクリレート基のような不飽和二重結合を有する脂肪族系残基、（b）桂皮酸基、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリレート基、ジスチリルピラジン基や、アントラセン基といった不飽和二重結合を有する芳香族系残基、（c）アセチレン基やジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する脂肪族系残基、（d）ジフェニルアセチレン基、フェニルアジド基やジピリジルジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する芳香族系残基が挙げられる。また、これら誘導体でも構わない。（a）はラジカル重合反応を示すために、光ラジカル重合開始剤を必要とする。一方、（b-d）の光架橋性残基は、 $[2\pi-2\pi]$ 光二量化反応のようなウッドワード・ホフマン則に従った光付加反応を示すので、（a）の場合のような光重合開始剤は不要である。これら感光性基に関する詳細は、永松 元太郎、乾 英夫 共著、「感光性高分子」、講談社サイエンティフィック、（1977）に記載されている。

光により架橋体を作成する場合の照射する光としてはX線、電子線、紫外線、可視光線または赤外線（熱線）が用いられる。こららの中でも、紫外線もしくは可視光線が特に好ましい。光源としては、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯、気体レーザー、

液体レーザー、固体レーザーなどが用いられる。また、これらの光源から放出される光の表面プラズモン輻射などを用いても良い。

結合性残基同士を結合（架橋）させたり、各分子構造体を連結するために、結合性残基を直接励起し、分子内結合や分子間結合を誘起してもよいし、架橋剤などを
5 を用いて架橋させることにより分子内架橋および分子間架橋を形成してもよい。各分子構造体を連結するために、結合性残基（光架橋性残基）を直接励起し、光架橋反応を誘起しても構わないが、好ましくは、より効率的かつ選択的にナノメートル領域の分子構造体内や分子構造体間を結合させるために、「スペクトル増感」を利用する。このようにスペクトル増感を利用することで、図2および図4
10 に示したように、分子構造体のナノパーティクルやナノワイヤの作製が容易になる。その際、前述したようにデンドリマー分子の分子内に異分子や異原子を包接できる特徴を利用して、結合性残基（光架橋性残基）をスペクトル増感できるような分子、いわば増感剤を添加することが好ましい。増感剤の詳細については、徳丸 克己、大河原 信 共著、「増感剤」、講談社サイエンティフィック、
15 （1987）に記述されている。スペクトル増感の機構には、光電子移動と光エネルギー移動とがあるが、この光エネルギー移動は、さらに光励起状態の違いによって二種類にあり、双極子-双極子相互作用に基づく一重項エネルギー移動（フェルスター型）と電子交換相互作用に基づく三重項エネルギー移動（デックスター型）に大別できる。光エネルギー移動に関する詳細は、N. Turro,
20 Modern Molecular Photochemistry, University Science Books (1991) に記載されている。光電子移動の移動距離は0.4 nm~2.0 nm程度であり、一重項、三重項エネルギー移動の移動距離はそれぞれ1.0~10 nm、0.3~1.0 nm程度である。これらのスペクトル増感機構のうち、本発明は、ナノメートル領域でスペ
25 クトル増感する三重項エネルギー移動を利用して、光・電子機能性分子構造体を光連結することが好ましい。

本明細書において「架橋」とは、架橋剤を用いた2以上の分子構造体を結合することのほかに、架橋剤を用いずに同一分子構造体内、または分子構造体間での結合性残基同士を結合することをも意味する。本発明において、架橋剤は、分子

構造体の結合性残基同士を連結する分子を意味する。架橋剤としては、例えば、ブタジエン、ペンタジエン、分子構造体の結合性残基を有する炭化水素などが挙げられる。長さを制御した架橋剤を用いることで、間隔を制御しつつ分子構造体同士を連結し、規則性のある分子集合体を得られる。

- 5 本発明の、分子デバイスの製造方法では、例えば以下の殻構造を有する分子構造体、または分子集合体が中間生成物として得られてもよい。

殻構造を有する分子構造体（以下、「ナノパーティクル」ともいう。）は、例えば、内部よりも周囲部分の原子密度が高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体の、結合性残基を架橋させ、殻とさせることにより製造される。すなわち、分子構造体の周囲に存在する結合性残基部分同士が結合しあい、殻のような状態になったものが、殻構造を有する分子構造体である。特に、分子構造体の密度が高くない、分子構造体同士の分子間距離が大きい場合は、ナノパーティクルが主に製造される。

図1にナノパーティクルの概念図を示す。図1（a）は、分子構造体（デンドリマー）1を表す。図1（a）に示される分子構造体に、光を照射すると、分子構造体内の結合性残基6が、架橋（結合）し、図1（b）の2で表されるような架橋部分となる。このようにして殻構造をもった分子構造体であるナノパーティクル4が形成される。この架橋反応は、ジクロロメタンなどの溶媒中で行うことができるし、固相中で行ってもよい。

20 図2を用いて、ナノパーティクルの一例を説明する。デンドリマーなどの分子構造体1は、その周囲や、内部に増感剤3を有している（図2（a））。そして、増感剤が光照射によるエネルギーを吸収する。増感剤が吸収したエネルギーは、分子構造体へと移行する10。すると、分子構造体1では、移行されたエネルギーにより、結合性残基同士が結合（架橋）し、架橋反応部分9を形成する（図2（b））。このようにして、架橋反応部分が殻を形成し、ナノパーティクルを形成する。

複数の分子構造体が連結した分子集合体（以下、「ナノワイヤ」ともいう。）は、例えば内部よりも周囲部分の原子密度が高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体の結合性残基を架橋させ、隣接する分子構造体の結合性残基を結合

させることにより製造される。本発明の分子構造体は、例えば分子内に複数の結合性残基を有しているので、架橋が進行すると、例えば、放射状に複数の分子構造体が集合することとなる。特に、分子構造体の密度が高く、分子構造体同士の分子間距離が小さい場合は、ナノワイヤが主に製造される。

- 5 参考のため、図3にナノワイヤの概念図を示す。分子集合体を製造する際の一例としては、図3(a)にあるように結合性残基6を周囲部分に有する分子構造体1に光を照射する。すると図3(b)にあるように、分子構造体1内の架橋性残基と架橋剤3が架橋し、分子集合体5が得られる。

- 10 また、架橋剤を加え架橋を進行させた場合は、分子構造体の結合性残基と架橋剤とが架橋反応を起こす。この際、架橋剤の長さを制御することで、分子構造体同士の距離を制御した形で分子構造体が集合することにより分子集合体を得ることもできる。

- 15 本発明の分子集合体（以下、「ナノワイヤ」ともいう。）は、例えば内部よりも周囲部分の原子密度が高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体の結合性残基を架橋させ、隣接する分子構造体の結合性残基を結合させることによって製造される。図4を用いて、ナノワイヤの別の例について説明する。図4(a)にあるように結合性残基を周囲部分に有する分子構造体1や増感剤3に光を照射する。増感剤が光照射によるエネルギーを吸収する。増感剤が吸収したエネルギーは、分子構造体へと移行する。すると図4(b)にあるように、分子構造体1内の架橋性残基と架橋剤5が架橋し、架橋反応部分9を形成し、分子集合体7が得られる(図4(b))。

また、架橋剤を加え架橋を進行させた場合は、分子構造体の結合性残基と架橋剤とが架橋反応を起こし、分子構造体同士の距離を制御した形で分子構造体が集合することにより分子集合体を得ることもできる。

- 25 分子デバイスは、例えば、上記のナノパーティクルやナノワイヤを用いたものが挙げられる。分子構造体は、様々な機能を有するが、この分子構造体の集合様式を分子・ナノレベルで制御し分子デバイスを得ることができる。例えば、分子構造体のうち、結合性残基の位置を制御し、架橋させることで、分子集合体の3次元的な構造を制御することができる。

図5に本発明の分子デバイスの一例である ロッド状デンドリマーによる光導電性ナノワイヤの概念図を示す。

図5 (a) は、ロッド状のデンドリマー分子であり、その周囲に結合性残基が修飾されている。このデンドリマーを含む溶液に光を照射すると、デンドリマー
5 内の結合性残基が連結し、図5 (b) に示されるような分子デバイスである光導電性ナノワイヤを得ることができる。この光導電性ナノワイヤは、自由電子および正孔の生成率がほぼ等しく、真性半導体のような挙動を起こす。すなわち、このような分子デバイスを用いると、ナノレベルで形状等を制御した半導体素子を得ることができる。なお、実際に得られた光導電性ナノワイヤの電子移動度は、
10 軸方向で約 $1 \text{ cm}^2/\text{V}$ 、軸垂直方向で約 $0.001 \text{ cm}^2/\text{V}$ であった。

さらに、光導電性ナノワイヤの空洞にヨウ素をドーピングしたところ、光導電性ナノワイヤの導電性は飛躍的に向上した。

例えば、分子構造体は様々な機能を持つが、このような分子構造体同士を連結し、好ましい方向へ架橋剤を介して次々と連結させることにより分子デバイスを
15 得ることができる。この架橋部分は、機能性のある分子構造体が電気信号などの情報を伝達する際の情報伝達路となり得る。このようにすることで、あたかもニューロンが他のニューロンに向けて軸索を伸ばしていくかのように情報伝達システムとして機能する分子デバイスをえることができる。また、電極間において、この分子デバイスの製造方法を適用させると、分子構造体が連結し、情報を伝達
20 することができる分子デバイスを得ることができる。この分子デバイスを用いれば、機能性を有する分子素子（分子構造体）の連結からなる分子デバイスを用いた機能性製品を得ることができる。図6は、そのような製造方法によって製造され得る分子デバイスである単一電子トランジスタ（SET）の一例を表す概図である。図6において、1は分子素子として機能しうる分子構造体を表し、5は、
25 架橋剤を表し、9は架橋反応部分を表し、11は電極を表す。図6に示されるSETは、以下のようにして製造した。まず、50nm程度の間隔をもった電極11を用意した。この電極11の間隔は、10nm～1μm程度とすることができる。その後、その電極間を連結するように、両極（正対照の位置）に結合性残基を有するデンドリマー、増感剤及び架橋剤を有する溶液を用意した。その後、デ

ンドリマーを有する溶液に光を照射した。すると、図6に示されるような分子デバイス（SET）を得ることができた。この分子デバイスに電圧を印加したところ、電流－電圧特性が階段状の現象（クーロンブロック現象）が観測された。これから、光照射によって連結した架橋剤が、トンネル層として機能していることがわかった。

図7は、本発明の別の分子デバイスであるT字型オプトエレクトロニクス素子（TOED）の一例を表す概念図である。

以下にTOEDの製造方法の一例を説明する。まず、雲母からなる基板を用意した。基板は、金、銅、白金、又は雲母などの絶縁体であってもよい。次に、4種類の分子構造体A、B、CおよびD、増感剤を含む溶液に基板を浸した。この際、溶液には、架橋剤が含まれていても良い。分子構造体Aは、1位が、分子構造体Bのある結合性残基と結合するような結合性残基を有している。なお、10位が分子構造体Cのある結合性残基と結合する結合性残基を有していてもよい。

（この場合、得られる分子デバイスは、TOEDではなく、T字型オプトエレクトロニクスの連続体となる。）また、分子構造体Bは、1位、5位、10位がそれぞれ、分子構造体C、D、Aのある結合性残基と結合するような結合性残基を有する。なお、15位に、分子構造体Dのある結合性残基と結合するような結合性残基を有していても良い。（この場合、得られる分子デバイスは、TOEDではなく、T字型オプトエレクトロニクスの連続体となる。）

この溶液に光を照射したところ、基板上に分子デバイスが形成された。

分子デバイスのうち分子構造体Aに光信号を入力したところ、約30psで、分子構造体Bから出力が観測された。

一方、分子構造体D部分を酸化したところ、分子構造体Aに光信号を入力しても分子構造体B部分からの出力は得られなかった。

また、本発明の分子デバイスを用いて、例えば、日本国特許公開2001年第44413号公報に記載された分子集積回路を製造することができる。本発明の分子デバイスを用いた分子集積回路は、日本国特許公開2001年第44413号公報に記載された分子集積回路と同様にして、NAND回路、NOR回路、インバーター回路、ランダムアクセスメモリーセル、リードオンリーメモリーセルなどと

して利用することができる。本発明においては、光増感反応を利用して、分子デバイスを構築することができるので、より正確かつ迅速に、分子デバイスを製造することができる。

5 〔製造例1〕 桂皮酸アミド残基を末端に有するデンドリマーの合成方法

触媒量のトリエチルアミンを含む第一世代のポリ（プロピレンイミン）デンドリマー（図8で $n=1$ ）（1.0g、3.2mmol、アルドリッチ社製）のジクロロメタン溶液に、トランス-桂皮酸クロライド（0.63g、3.7mmol、アルドリッチ社製）の溶液を滴下し、0℃で1時間、室温で40時間攪拌した。この反応液をジクロロメタンで希釈し、イオン交換水、炭酸ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、ジクロロメタンをエバポレーターで除去した。粗生成物を透析と再沈殿を三回繰り返し、減圧乾燥後、白色の固体を得た。

第三世代、第五世代のポリ（プロピレンイミン）デンドリマー（図8で $n=3$ 、
15 5）も前記手法と同様に合成、精製した。

このようにして合成したデンドリマーの諸物性を以下の表1及び表2に示す。

表1. 合成したデンドリマーの諸物性
サイズ排除クロマトグラフィーによる重量平均分子量と分子量分布の測定結果

デンドリマー	重量平均分子量	分子量分布	計算値
第一世代	905	1.02	837
第三世代	4103	1.01	3768
第五世代	16084	1.02	15497

表2. 示差走査熱量測定による融点測定結果

デンドリマー	第一世代	第三世代	第五世代
融点（℃）	150	103	93

〔実施例1〕 ナノパーティクルの製造
(実施例1-1)

図8に示すような分子周囲に桂皮酸アミド残基を有する第一世代ポリプロピレンイミンデンドリマー ($n=1$) を用いて以下の実験を行った。デンドリマーの桂皮酸アミド単位で 3.0×10^{-5} モル濃度 (mol/L) のジクロロメタン希薄溶液をそれぞれ調整し、 1.0 cm 角の石英セルに入れた。出力が 200 W の水銀キセノンランプから波長が 313 nm の光を取り出し、先に調整した溶液に照射した。光照射にともなう、桂皮酸アミド残基由来の 280 nm 付近の吸収帯が減少した。光照射後の吸収スペクトルを測定し、桂皮酸アミド残基のトランス体、シス体、結合体の存在比率を算出した。その結果を表3に示す。ここで結合体とは、桂皮酸アミド残基同士が結合したものを意味する。

10

(実施例1-2)

第三世代ポリプロピレンイミンデンドリマー (図8の $n=3$) を用いた以外は、実施例1-1と同様にして実験を行った。その結果を表3に示す。

15 (実施例1-3)

第五世代ポリプロピレンイミンデンドリマー (図8の $n=5$) を用いた以外は、実施例1-1と同様にして実験を行った。その結果を表3に示す。

表3 ポリプロピレンイミン dendrimer 希薄溶液中での光照射後吸収スペクトル測定結果

	露光エネルギー量 (J/cm ²)	トランス体 (%)	シス体 (%)	結合体 (%)
第一世代	0.4	86	11	3
	2.0	56	39	5
	10	40	48	12
	20	30	53	17
	30	21	59	20
第三世代	0.4	87	9	4
	2.0	62	25	13
	10	40	34	26
	20	24	39	37
	30	19	40	41
第五世代	0.4	83	10	7
	2.0	66	17	17
	10	46	21	33
	20	34	24	42
	30	24	26	50

- 表3より、本発明に係わる結合性 dendrimer 分子は、希薄溶液中において露光エネルギー量の増大に伴って、桂皮酸アミド残基のトランス体比が減少することがわかった。一方で、シス体と結合体の比率が増加することがわかった。特に、結合体の増加比は、dendrimer 分子の世代に強く依存しており、第五世代の dendrimer は効率的に結合体を形成することがわかった。十分に光照射した溶液を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー測定を行った結果、光照射前後で保持時間は変わっていなかった。すなわち、光照射の前後で dendrimer の分子量が維持されていた。従って、この希薄溶液濃度において、結合反応は分子間ではなく dendrimer 分子内で起こっており、希薄溶液中でナノパーティクルを作製できた。このナノパーティクルは、ポリプロピレンイミン dendrimer の桂皮酸残基が光励起され、近接する桂皮酸残基が次々と二量化（分子内結合）したものと考えられる。ポリプロピレンイミン dendrimer の世代が大きいほど桂皮酸残基

の密度が高くなるので、桂皮酸残基同士が結合した結合体の割合も、デンドリマーの世代に従って大きくなっている。

(比較例 1)

- 5 前記実施例 1-1 で用いた結合性デンドリマーに代えて、桂皮酸アミドの希薄溶液を調整し、実施例 1 と同様に光照射を行った。その結果を表 4 に示す。

表 4 桂皮酸アミド希薄溶液中での光照射後吸収スペクトル測定結果

	露光エネルギー量 (J / cm ²)	トランス体 (%)	シス体 (%)	結合体 (%)
桂皮酸アミド	0.4	82	16	2
	2.0	40	56	4
	10	23	73	4
	20	23	72	5
	30	21	74	5

- 10 前記表 3 と表 4 を比較すると、桂皮酸アミドの結合体の生成比率は結合性デンドリマーと大きく異なり、桂皮酸アミドの結合体生成率は極めて少ないことがわかる。

〔実施例 2〕 固層中でのナノパーティクルの製造

(実施例 2-1)

- 15 第一世代ポリプロピレンイミンデンドリマー (n=1) を用いて以下の実験を行った。すなわち、デンドリマーの桂皮酸アミド単位とメタクリル酸メチルモノマー単位が 1 : 10 になるように、結合性デンドリマー分子をポリ (メタクリル酸メチル) に希釈分散した溶液を調整した。このように調整した各ジクロロメタン溶液をスピンコート法によってガラス基板上に塗布した。溶液を乾燥させ固
- 20 させた後、出力が 200 W の水銀キセノンランプから波長が 313 nm の光を取り出し、このガラス基板に照射した。光照射にともなって、桂皮酸アミド残基由来の 280 nm 付近の吸収帯が減少した。光照射後の吸収スペクトルを測定し、

桂皮酸アミド残基のトランス体、シス体、結合体の存在比率を算出した。その結果を表5に示す。

(実施例2-2)

- 5 第三世代ポリプロピレンイミン dendrimer (図8の $n=3$) を用いた以外は、実施例2-1と同様にして実験を行った。その結果を表5に示す。

(実施例2-3)

- 10 第五世代ポリプロピレンイミン dendrimer (図8の $n=5$) を用いた以外は、実施例2-1と同様にして実験を行った。その結果を表5に示す。

表5 ポリプロピレンイミン dendrimer の固層中での光照射後吸収スペクトル測定結果

	露光エネルギー量 (J / cm ²)	トランス体 (%)	シス体 (%)	光架橋体 (%)
第一世代	0.2	90	9	1
	1.0	72	21	7
	5.0	46	28	26
	9.0	34	29	37
	15	27	28	45
第三世代	0.2	89	7	4
	1.0	67	17	16
	5.0	36	29	35
	9.0	24	31	45
	15	16	32	52
第五世代	0.2	88	6	6
	1.0	57	20	23
	5.0	28	27	45
	9.0	18	27	55
	15	12	28	60

表5により、本発明に係わる結合性 dendrimer 分子は、前記実施例1の希薄

- 溶液中の光化学反応挙動と同様に、固体中においても、桂皮酸残基結合体の増加比はデンドリマー分子の世代に強く依存しており、第五世代のデンドリマーは効率的に光架橋体を形成することがわかった。また、照射後のデンドリマー／ポリ（メタクリル酸メチル）薄膜をスピンドット溶媒であるジクロロメタンに浸漬すると、ガラス基板上から膜が除去されていることが紫外・可視吸収スペクトル測定から判断できた。

〔比較例 2〕

- 前記実施例 2 で用いた結合性デンドリマーに代えて、桂皮酸アミドをポリ（メタクリル酸メチル）に希釈した薄膜を作製し、実施例 2 と同様に照射を行った。その結果を表 6 に示す。

表 6 桂皮酸アミド固層中での照射後吸収スペクトル測定結果

	露光エネルギー量 (J / cm ²)	トランス体 (%)	シス体 (%)	光架橋体 (%)
桂皮酸アミド	0.2	80	19	1
	1.0	54	45	1
	5.0	40	55	5
	9.0	38	57	5
	15	31	64	5

- 前記表 5 と表 6 を比較すると、固体中においても希薄溶液中の光化学挙動と同様に、桂皮酸アミドの結合体の生成比率は結合性デンドリマーと大きく異なり、桂皮酸アミドの結合体生成率は極めて少ないことがわかる。

〔実施例 3〕

- ポリプロピレンイミンデンドリマー分子をポリ（メタクリル酸メチル）に希釈分散する代わりに、ポリプロピレンイミンデンドリマーのみを用いた他は実施例 2-1、実施例 2-2、実施例 2-3 と同様にして実験を行った。ガラス基板を

ジクロロメタンに浸漬しても、膜がガラス基板上に残存していた。これは、本実施例においては、ポリプロピレンイミンデンドリマー分子が、ジクロロメタンに溶解しない高分子となったことによる。

- 5 実施例2および実施例3から、デンドリマー／ポリ（メタクリル酸メチル）希釈膜ではデンドリマー分子内で桂皮酸残基が分子内結合の中心であり、デンドリマーリッチな薄膜ではデンドリマー同士の分子間結合が進行していることがわかる。また、固体中においてもナノパーティクル、ナノワイヤの作製が可能であることがわかった。

10 (実施例4-1)

桂皮酸アミド残基を分子周囲に有する第一世代ポリプロピレンイミンデンドリマー（一般式（1）において $n=1$ ）のジクロロメタン溶液に、増感剤として4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン₂を各々混合し、過剰量のヘキサンに再沈殿した。この沈殿物をジクロロメタンで透析し、再度、再沈殿を行った。

- 15 4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンを包接した第一世代ポリプロピレンイミンデンドリマーのジクロロメタン溶液に、出力が200Wの水銀キセノンランプから波長が365nmの光を取り出し、光照射した。この際、溶液の温度は、室温であった。

- 20 桂皮酸アミド残基は365nmの光を吸収しないが、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンは365nm付近に吸収帯を持つ。紫外・可視吸収スペクトル測定から、デンドリマー中に包接した4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンの分子数は、第一世代では0個であることがわかった。前記のように調整したデンドリマーを含むジクロロメタン溶液に365nmの光を充分に照射しても、紫外・可視吸収スペクトルに変化が見られなかった。

25

(実施例4-2)

第三世代ポリプロピレンイミンデンドリマー（一般式（1）において $n=3$ ）を用いた以外は、実施例4-1と同様にして分子集合体を製造した。

紫外・可視吸収スペクトル測定から、デンドリマー中に包接した4, 4'-ビ

ス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンの分子数は、第三世代では3個であることがわかった。

（実施例4－3）

- 5 第五世代ポリプロピレンイミンデンドリマー（一般式（1）において $n = 5$ ）を用いた以外は、実施例4－1と同様にして分子集合体を製造した。

紫外・可視吸収スペクトル測定から、デンドリマー中に包接した4, 4'－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンの分子数は、第五世代では8個であることがわかった。

10

（実施例5－1）

- デンドリマーの桂皮酸アミド単位とメタクリル酸メチルモノマー単位が1 : 10になるように、4, 4'－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンを包接した光架橋性デンドリマー分子（第三世代ポリプロピレンイミンデンドリマー）をポリ（メタクリル酸メチル）に希釈分散した溶液を調整した。
- 15

このように調整したポリ（メタクリル酸メチル）溶液をスピコート法によってガラス基板上に塗布した。溶液をガラス基板に塗布した後、室温にて乾燥させデンドリマーを含んだ固体を製造した。

- 出力が200Wの水銀キセノンランプから波長が365nmの光を取り出し、このガラス基板に照射した。光照射にともなって、桂皮酸アミド残基由来の280nm付近の吸収帯が減少した。光照射後の吸収スペクトルを測定し、桂皮酸アミド残基のトランス体、シス体、光架橋体の存在比率を算出した。その結果を表7に示す。
- 20

25 （実施例5－2）

第五世代ポリプロピレンイミンデンドリマーを用いた以外は、実施例5－1と同様にして分子集合体を製造した。実施例5－1と同様にして、光照射後の吸収スペクトルを測定し、桂皮酸アミド残基のトランス体、シス体、光架橋体の存在比率を算出した。その結果を表7に示す。

表7 第三、第五世代デンドリマーの光照射後の割合

表1 第三、第五世代デンドリマーの光照射後の割合

	露光エネルギー 量 (J/cm ²)	トランス体 (%)	シス体 (%)	光架橋体 (%)
第三世代	0.1	76	13	11
	0.4	54	19	27
	1.0	32	22	46
	2.0	18	24	58
	3.0	13	24	63
第五世代	0.1	81	14	5
	0.4	63	17	20
	1.0	44	20	36
	2.0	27	24	49
	3.0	20	26	54

- 5 表7に示す結果により、光照射に伴って桂皮酸アミド残基のトランス体生成比率は減少し、シス体と光架橋体生成比率は増加したことがわかる。

また、第三世代と第五世代デンドリマーにおいて、桂皮酸アミドの光架橋体の生成比率を比較すると、第三世代のデンドリマーの方が第五世代よりも多いことがわかった。4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンを含む包接したデンドリマーは、365nm光で3.0 J/cm²という低露光エネルギーで光架橋体を形成することができた。3.0 J/cm²という露光エネルギーは、桂皮酸アミド残基を313nmの光で直接励起して光架橋体を製造する場合に比べて低いエネルギーである。これは、増感剤が光を吸収し、増感剤が吸収した光エネルギーによって結合性残基が効果的に結合(架橋)したからであると考えられる。

- 10 従って、本発明によれば、低エネルギーの照射光を用いて高感度に単一分子構造体を光架橋することに成功したといえる。

(実施例5)

光照射後のデンドリマー／ポリ（メタクリル酸メチル）薄膜をスピン塗布溶媒であるジクロロメタンに浸漬した。その結果、ガラス基板上から膜が除去されていることが紫外・可視吸収スペクトル測定から判断できた。このことから、デンドリマー希薄溶液に光を照射した場合は、高分子が発生していないと考えられる。

- 5 これは、光照射によりデンドリマーの結合性残基が結合し、主にナノパーティクルが生成したことによると考えられる。

（実施例 6）

- 10 光架橋性デンドリマーのみの薄膜に 365 nm の光を充分照射して先と同様にジクロロメタンに浸漬した。その結果、膜はガラス基板上に残存した。このことからデンドリマーのみの薄膜に光を照射した場合は、高分子化が進行したと考えられる。これは、光照射によりデンドリマー分子間に光架橋反応が進行し、ナノワイヤが主に生成したことによると考えられる。

15 産業上の利用可能性

本発明によれば、ナノパーティクルやナノワイヤを効率的に製造できる。

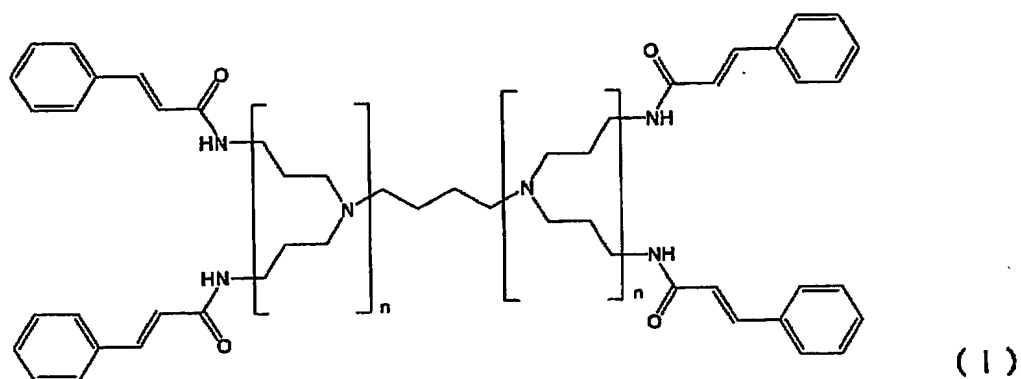
本発明によれば、ボトムアップ型の設計により分子デバイスを適切に製造できる。

- 20 本発明のナノパーティクルやナノワイヤは、液晶材料、機能性材料、電子機能性材料、触媒、ナノレベル電子素子、ナノレベル FET、トナー原料、帯電制御剤、電荷付与剤などプラスチックの副剤光、ドラックデリバリーシステムなどとして利用可能である。

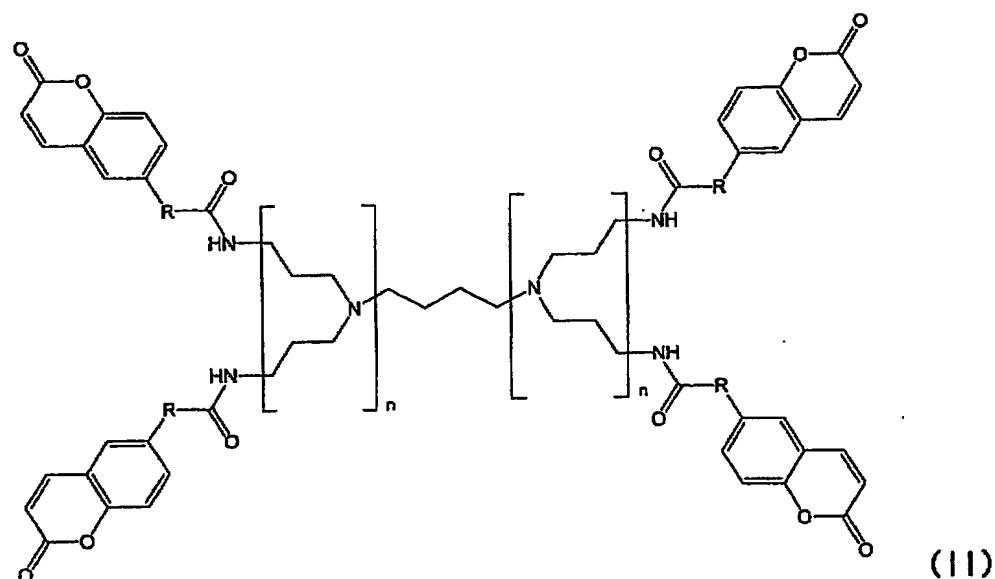
本発明の、ナノワイヤは、数 nm ～ 数 100 nm レベルの周期性を利用した、超高密度記憶材料、発光素子等で利用可能である。

請求の範囲

1. 周囲部分の原子密度が内部の原子密度よりも高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体を用い、
- 5 前記の結合性残基を架橋させる工程を含む、
分子デバイスの製造方法。
2. 前記の分子構造体は、骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く結合性残基を有する末端部分とで構成され、
- 10 前記の結合性残基を架橋させる工程において、分子構造体の末端部にある結合性残基を架橋させることにより分子構造体が殻構造をとることを特徴とする請求項 1 に記載の分子デバイスの製造方法。
3. 前記の結合性残基が、光結合性残基である請求項 1、または請求項 2 に記載の分子デバイスの製造方法。
- 15 4. 前記の結合性残基が二重結合、および三重結合のいずれかまたは両方を少なくともひとつ以上有する結合性残基である請求項 1、請求項 2 または請求項 3 に記載の分子デバイスの製造方法。
5. 前記の結合性残基が、桂皮酸基、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリレート基、アセチレン基、ジアセチレン基、ジフェニルアセチレン基、アントラセン基のいずれかである請求項 1、または請求項 2 に記載の分子デバイスの製造方法。
- 20 6. 前記の分子構造体が、 dendrimer である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。
7. 前記の dendrimer が、下記式 (I) または下記式 (II) で表される請求
25 項 6 に記載の分子デバイスの製造方法。



(式中、 n は 10 以下の数を表す。)



(式中、 n は 10 以下の数を表す。R は、連結基を表す。)

8. 一般式 (II) における R が、 C_1-C_{10} アルキレン基または C_2-C_{10} アルケニレン基である請求項 7 に記載の分子デバイスの製造方法。
9. 一般式 (I)、一般式 (II) における n が、それぞれ 2 ~ 10 の数である請求項 7 または請求項 8 に記載の分子デバイスの製造方法。
10. 周囲部分の原子密度が内部の原子密度よりも高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体の結合性残基を架橋させることにより殻を形成した殻構造を有する分子構造体。

- 1 1. 内部よりも周囲部分の原子密度が高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体の結合性残基を架橋させて得られる複数の分子構造体が連結した分子集合体。
- 1 2. 請求項 1 0 に記載の殻構造を有する分子構造体、または請求項 1 1 に記載の分子集合体を含む分子デバイス。
- 1 3. 複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、増感剤とを用い、前記増感剤にエネルギーを与えるエネルギー付与工程により、前記分子構造体の結合性残基を結合させ殻構造を有する分子構造体を得る工程を含む、分子デバイスの製造方法。
- 10 1 4. 複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、増感剤とを用い、前記増感剤にエネルギーを与えるエネルギー付与工程を含み、前記のエネルギーを付与された増感剤から結合性残基へのエネルギー移動を行うエネルギー移動過程、および前記のエネルギーを付与された増感剤から結合性残基へ電子移動が行われる電子付与過程のいずれか又は両方の過程を含み、
- 15 前記のエネルギー移動過程、または電子付与過程が、前記の結合性残基の化学結合反応の駆動となり、殻構造を有する分子構造体を得る工程を含む、分子デバイスの製造方法。
- 1 5. 複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、増感剤と、結合性残基を複数個含む架橋剤とを用い、
- 20 前記増感剤にエネルギーを与えるエネルギー付与工程により分子構造体の分子内にある結合性残基と前記架橋剤とを架橋させ、三次元的に複数の分子構造体が連結した分子集合体を得る工程を含む、分子デバイスの製造方法。
- 1 6. 複数の結合性残基を分子内に有する分子構造体と、増感剤と、結合性残基を複数個含む架橋剤とを用い、
- 25 前記増感剤にエネルギーを与えるエネルギー付与工程を含み、前記のエネルギーを付与された増感剤から前記分子構造体の結合性残基および架橋剤の結合性残基のうちいずれかまたは両方へのエネルギー移動、または電子移動を含む過程であるエネルギー移動過程、または電子移動過程のいずれかまた

は両方の過程を含み、

前記のエネルギー移動過程、または電子付与過程により分子構造体の分子内に
ある結合性残基と前記架橋剤とを架橋させ、三次元的に複数の分子構造体が前記
の架橋剤を介して連結した分子集合体を得る工程を含む、

5 分子デバイスの製造方法。

17. 前記エネルギー付与工程で増感剤に与えられるエネルギーは、電子、イ
オン、及び電磁波のいずれか、またはこれらの組み合わせによるエネルギーであ
る請求項13～16のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。

10 18. 前記エネルギー付与工程で増感剤に与えられるエネルギーは、紫外線、
可視光線、および赤外線 of いずれか、またはこれらの組み合わせによる光エネル
ギーである請求項13～16のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。

19. 前記のエネルギー付与工程で増感剤に与えられるエネルギーが、紫外線、
可視光線、および赤外線 of いずれか、またはこれらの組み合わせによる光エネル
ギーであり、

15 エネルギー移動過程によりエネルギーを付与された増感剤から結合性残基へエ
ネルギーが移動することを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載の分子
デバイスの製造方法。

20 20. 前記のエネルギー付与工程で増感剤に与えられるエネルギーが、紫外線、
可視光線、及び赤外線 of いずれか、またはこれらの組み合わせによる光エネル
ギーであり、

前記のエネルギー移動過程におけるエネルギー移動が三重項エネルギー移動過
程である請求項19に記載の分子デバイスの製造方法。

21. 前記の結合性残基が、光結合性残基である請求項13～20のいずれかに
に記載の分子デバイスの製造方法。

25 22. 前記の結合性残基が二重結合、および三重結合のいずれかまたは両方を
少なくともひとつ以上有する結合性残基である請求項13～20のいずれかに記
載の分子デバイスの製造方法。

23. 前記の結合性残基が、桂皮酸基、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カ
ルボン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリレート基、ア

セチレン基、ジアセチレン基、ジフェニルアセチレン基、アントラセン基のいずれかである請求項 13～20 のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。

24. 周囲部分の原子密度が内部の原子密度よりも高く、周囲部分に結合性残基を有する分子構造体と、

- 5 前記の分子構造体内部に包接もしくは、共有結合、イオン結合、配位結合、金属結合や水素結合した光増感剤分子とを用い、

光照射により前記結合性残基を結合させ、殻構造を有する分子構造体を得る殻形成工程を含む、

分子デバイスの製造方法。

- 10 25. 前記の分子構造体は、骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く、複数の結合性残基を有する末端部分とで構成され、

前記の殻形成工程において、前記の光増感剤分子に光を照射することにより分子構造体の末端部にある結合性残基を結合させることを特徴とする請求項 24 に

- 15 記載の分子デバイスの製造方法。

26. 前記の末端部分に存在する複数の結合性残基を結合させることにより、殻構造をとった分子構造体を得ることを特徴とする請求項 24 に記載の分子デバイスの製造方法。

27. 更に架橋剤分子を含み、

- 20 前記の結合性残基と架橋剤分子とを架橋させ、複数の分子構造体を三次元的に架橋性分子を介して連結することを特徴とする請求項 24 に記載の分子デバイスの製造方法。

28. 前記の結合性残基が、光結合性残基である請求項 24～27 のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。

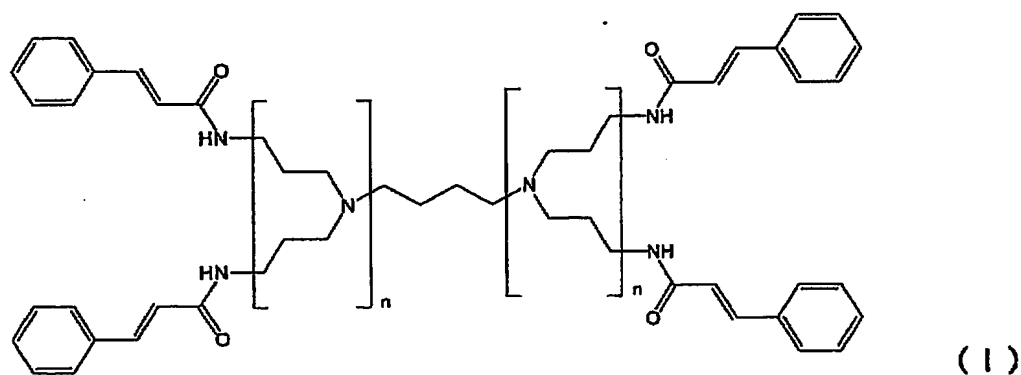
- 25 29. 前記の結合性残基が二重結合、および三重結合のいずれかまたは両方を少なくともひとつ以上有する結合性残基である請求項 24～27 のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。

30. 前記の結合性残基が、桂皮酸基、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリレート基、ア

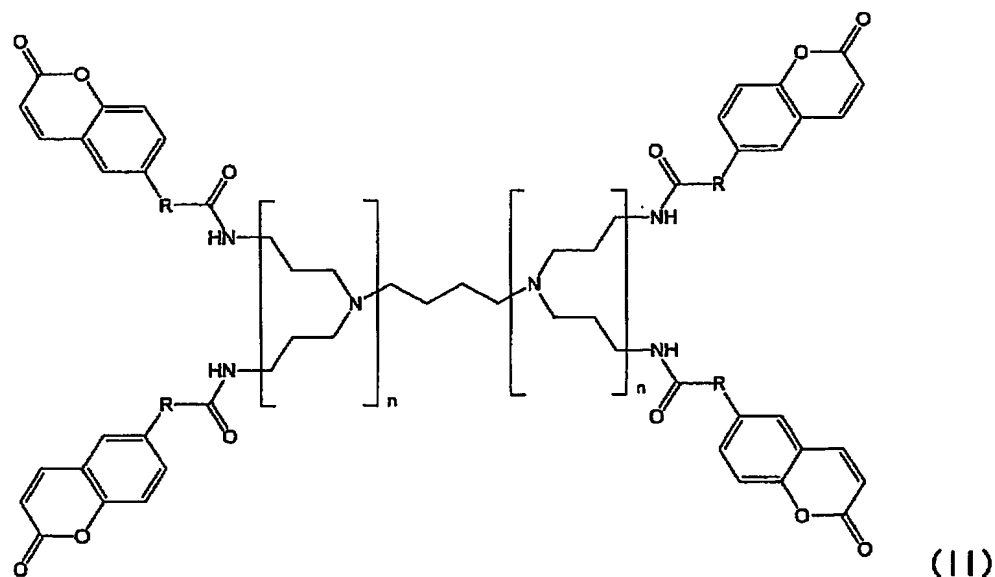
セチレン基、ジアセチレン基、ジフェニルアセチレン基、アントラセン基のいずれかである請求項 24～27 のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。

31. 前記の分子構造体が、デンドリマーである請求項 13～30 のいずれかに記載の分子デバイスの製造方法。

5 32. 前記のデンドリマーが、下記式 (I) または下記式 (II) で表される請求項 31 に記載の分子デバイスの製造方法。



(式中、 n は10以下の数を表す。)



(式中、 n は10以下の数を表す。Rは、連結基を表す。)

10 33. 一般式 (II) におけるRが、 C_1-C_{10} アルキレン基または C_2-C_{10} ア

ルケニレン基である請求項 3 2 に記載の分子デバイスの製造方法。

3 4. 一般式 (I)、一般式 (II) における n が、それぞれ 2 ~ 10 の数である請求項 3 2 または請求項 3 3 に記載の分子デバイスの製造方法。

5 3 5. 骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く、複数の結合性残基を有する末端部分とで構成された分子構造体と、分子構造体に包接された光増感剤分子を用い、

前記の光増感剤分子に光を照射し、スペクトル増感を利用して分子構造体の末端部にある結合性残基を結合させることにより得られる、殻構造を有する分子構造体。

10 3 6. 骨格構造を持つ骨格部分と、その骨格部分の外殻に設けられ、その骨格部分より原子密度が高く、複数の結合性残基を有する末端部分とで構成された分子構造体と、分子構造体に包接された光増感剤分子と、架橋剤分子を用い、

前記の光増感剤分子に光を照射することにより前記の結合性残基と架橋剤分子とを架橋させ、複数の分子構造体を連結することにより得られる分子集合体。

15 3 7. 請求項 3 5 に記載の殻構造を有する分子構造体、または請求項 3 6 に記載の分子集合体を含む分子デバイス。

図 1

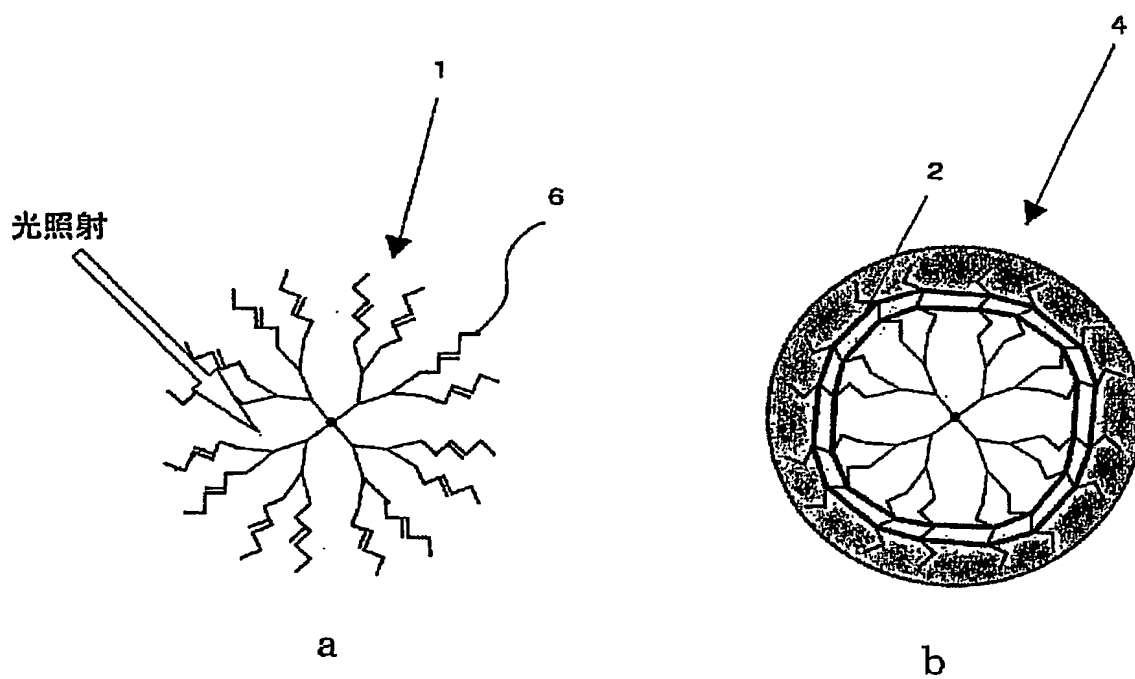


図 2

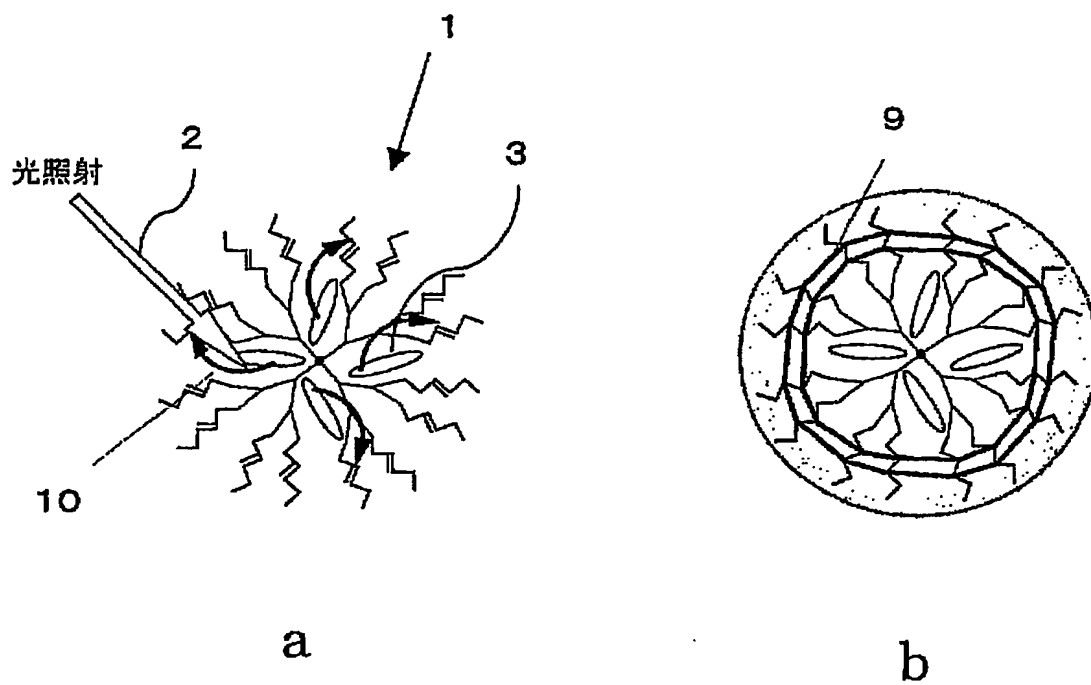
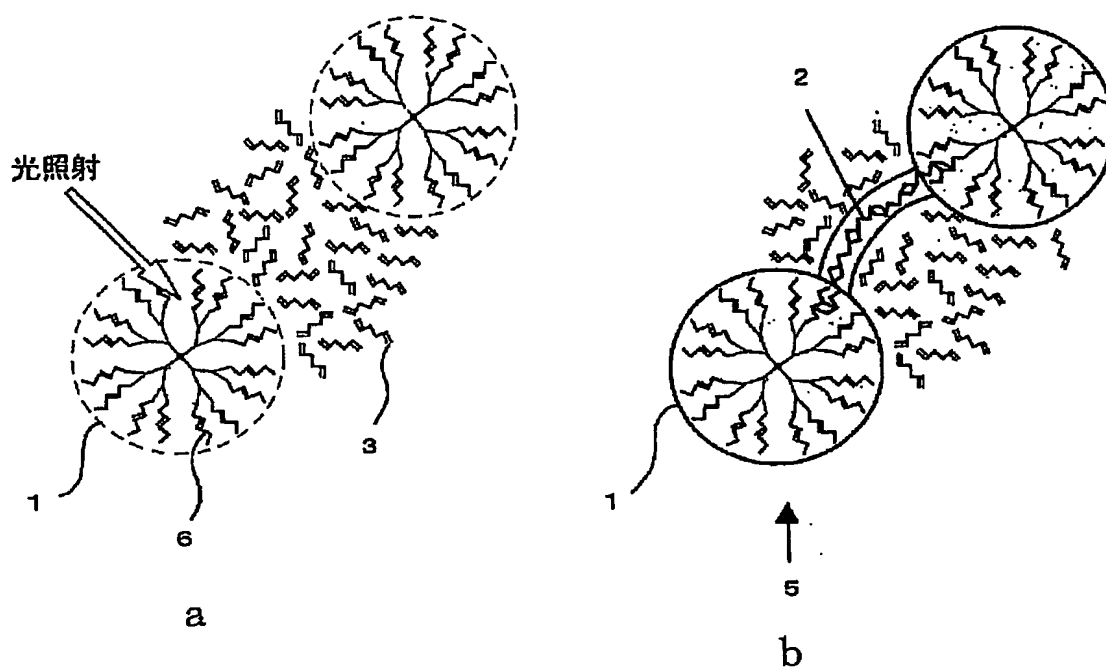


図 3



3/7

図 4

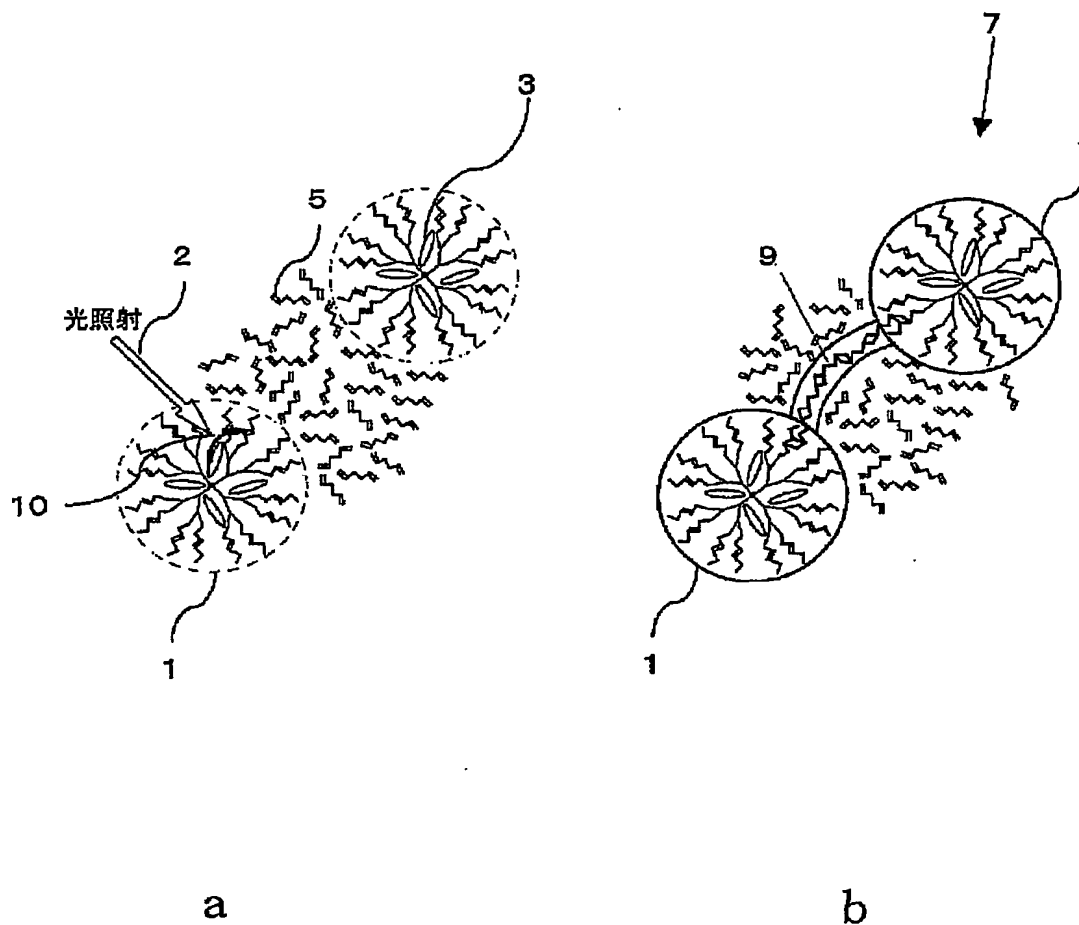


図 5

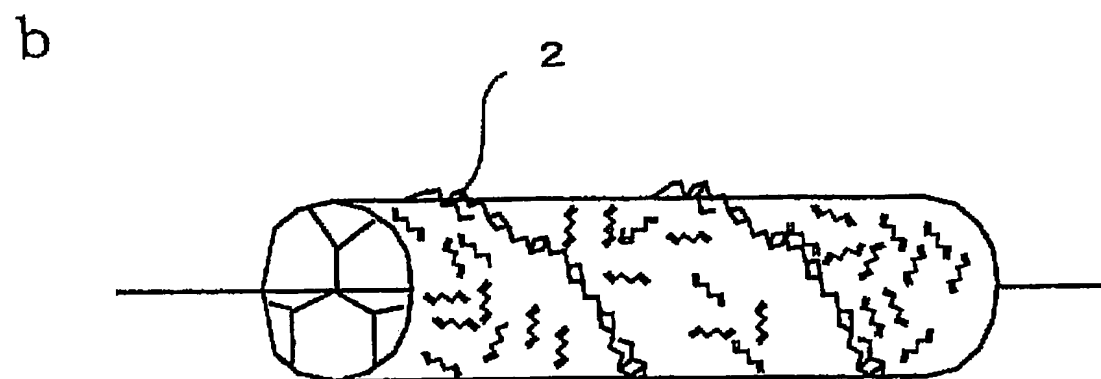
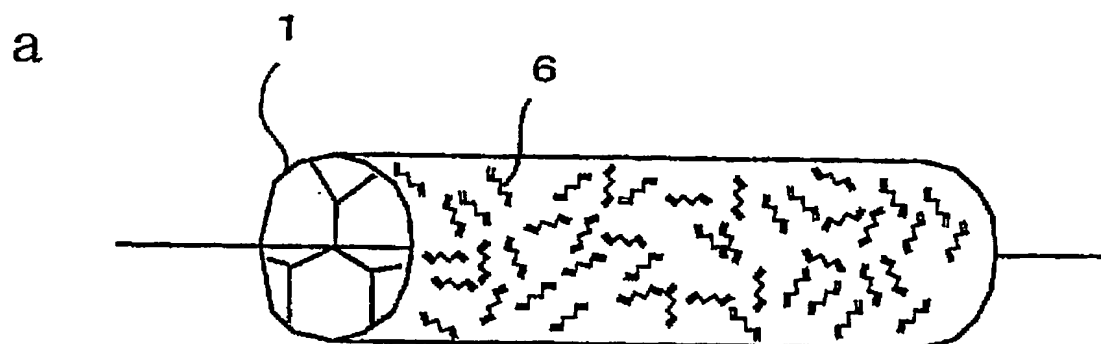
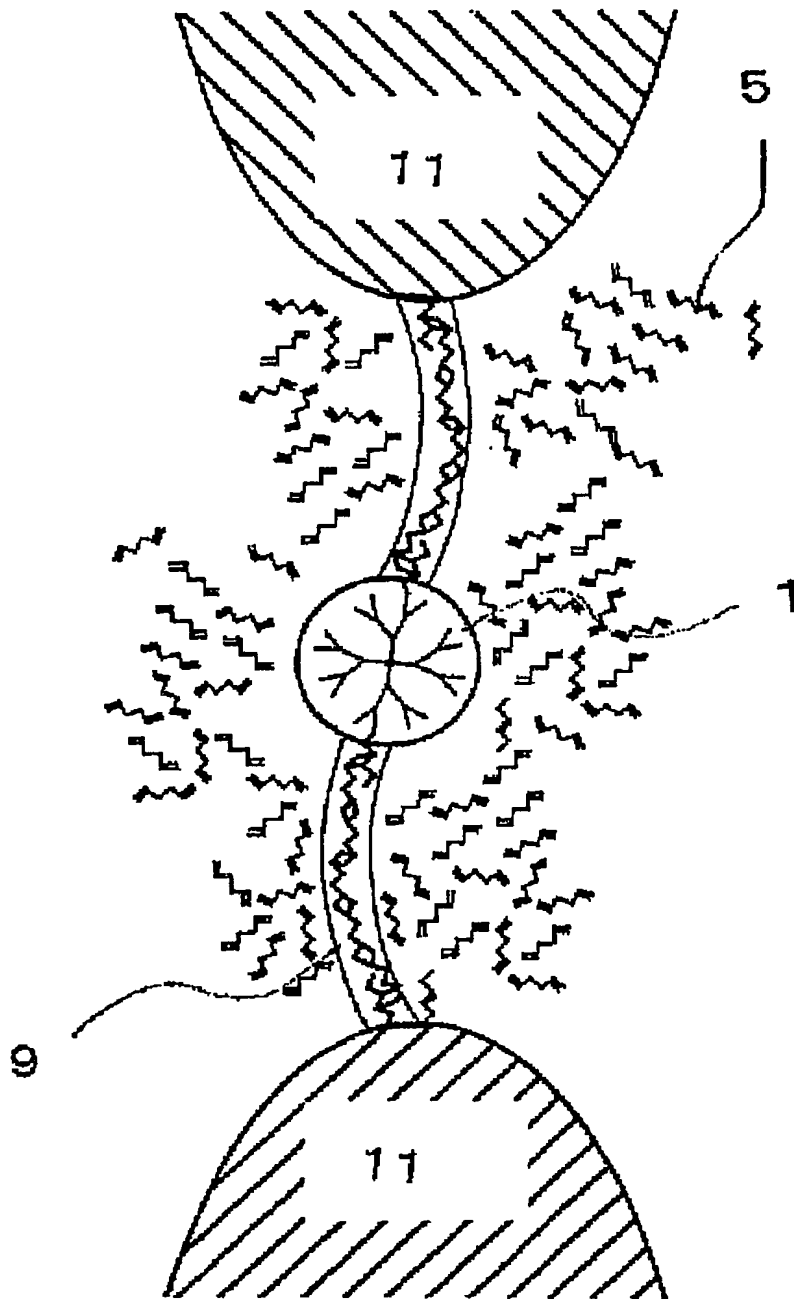


図 6



6/7

図 7

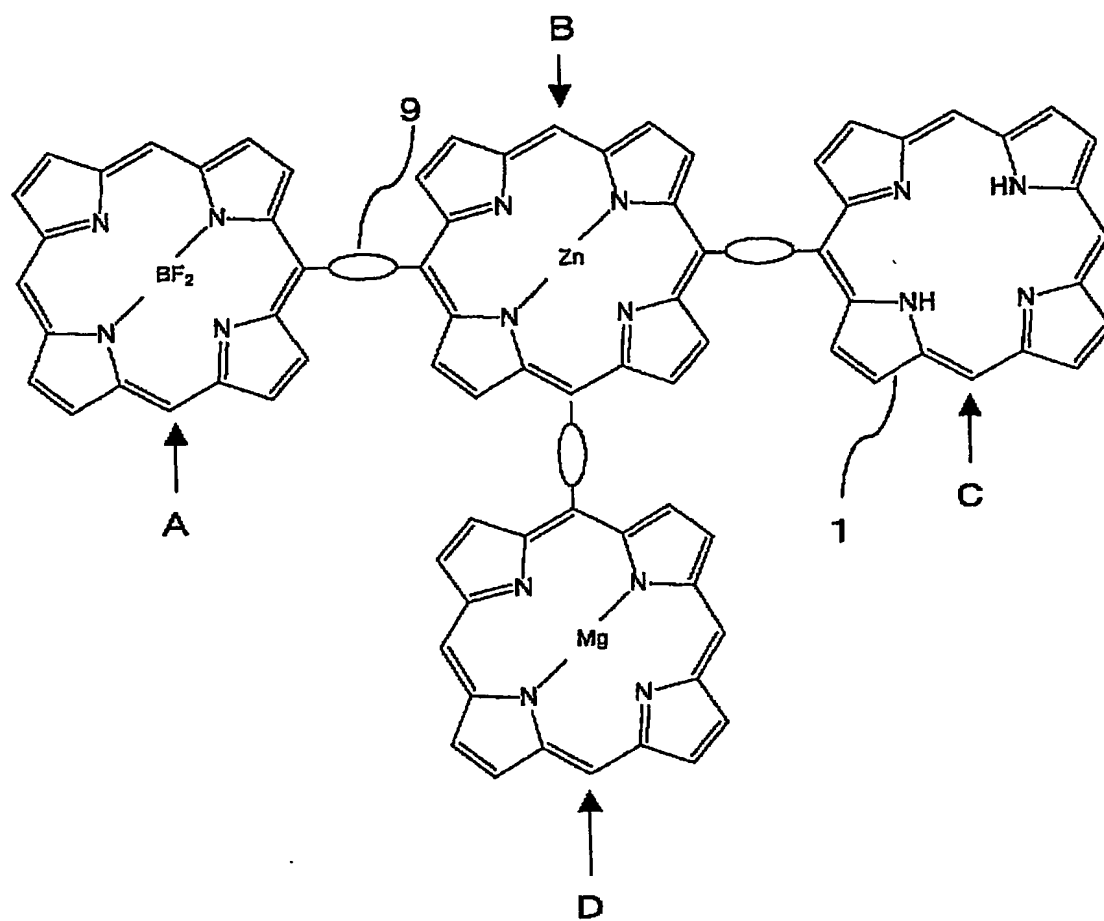
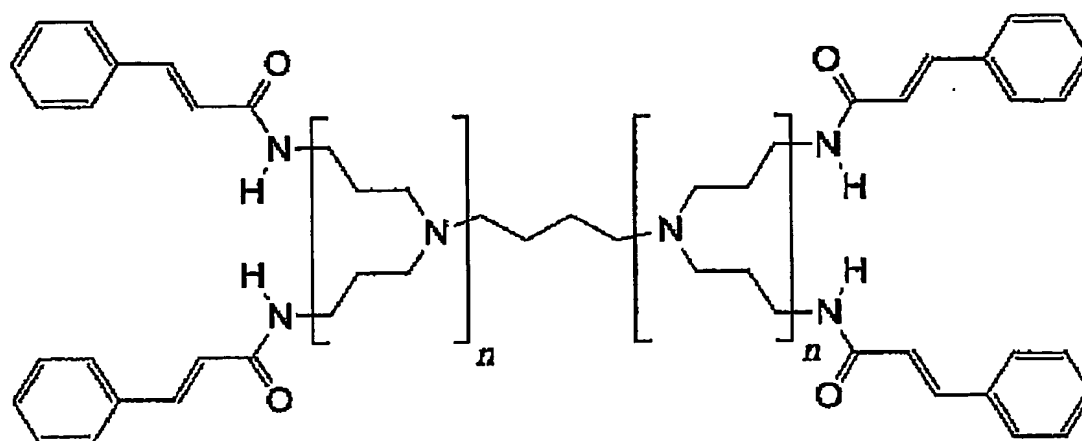


図 8



第一世代 ($n = 1$)

第三世代 ($n = 3$)

第五世代 ($n = 5$)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G73/00, C08F299/00 // C07C231/02, C07C233/40, B82B1/00, B82B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2003-095999 A (Communications Research Laboratory), 03 April, 2003 (03.04.03), Full text (Family: none)	1-37
X A	JP 2000-063513 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 29 February, 2000 (29.02.00), Full text (Family: none)	11, 36 1-10, 12-35, 37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 June, 2003 (24.06.03)Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	<p>EP 899286 A1 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 03 March, 1999 (03.03.99), Full text</p> <p>& EP 899287 A1 & US 6136943 A & JP 11-140042 A & JP 11-193315 A & JP 11-193316 A & JP 11-193317 A & JP 11-193318 A & JP 11-193321 A & JP 11-193325 A & JP 2000-026597 A & JP 2000-119392 A & JP 2002-187947 A</p>	<p>11, 36 1-10, 12-35, 37</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03669

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

It is not considered that nanoparticles having shell structure (claims 1-10, 12-14, 24-34, and parts of claims 17-23 corresponding to the limitation of nanoparticles) and nanowires having connection structure (claims 11, 15, 16, 35-37 and parts of claims 17-23 corresponding to the limitation of nanowires) have the same special technical feature. Thus, two groups of inventions are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept, being different inventions respectively. The number of inventions is 2.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00, C08F299/00,
//C07C231/02, C07C233/40, B82B1/00, B82B3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	J P 2003-095999 A (独立行政法人通信総合研究所) 2003. 04. 03、全文 (ファミリーなし)	1-37
X A	J P 2000-063513 A (東洋インキ製造株式会社) 20 00. 02. 29、全文 (ファミリーなし)	11, 36 1-10, 12-35, 37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰巳 雅夫

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 899286 A1 (TOYO INK MANUFACTUR ING CO. , LTD.) 1999. 03. 03、全文 &EP 899287 A1 &US 6136943 A &JP 11-140042 A &JP 11-193315 A &JP 11-193316 A &JP 11-193317 A &JP 11-193318 A &JP 11-193321 A &JP 11-193325 A &JP 2000-026597 A &JP 2000-119392 A &JP 2002-187947 A	11, 36 1-10, 12-35, 37

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

殻構造をもつナノパーティクル（請求の範囲1-10, 12-14, 24-34, 請求の範囲17-23のうちナノパーティクルを限定している部分）と連結構造をもつナノワイヤー（請求の範囲11, 15, 16, 35-37, 請求の範囲17-23はナノワイヤーを限定している部分）とで、同一の特別な技術的特徴を含むものとは認められず、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるものと認められないから、それぞれ異なる発明であり、発明の数は2と認める。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。